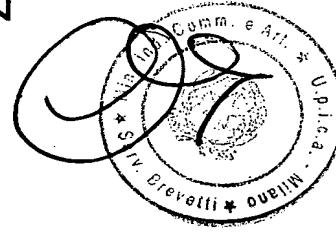
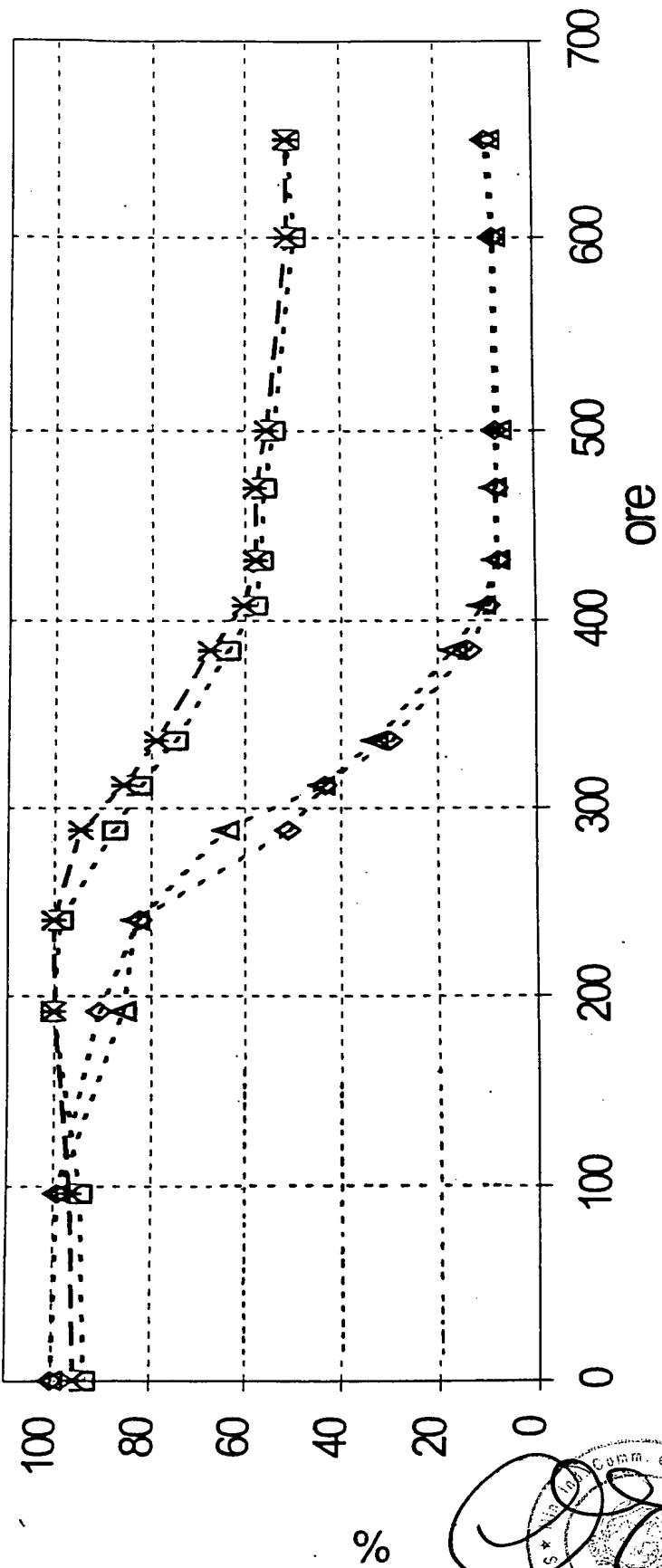


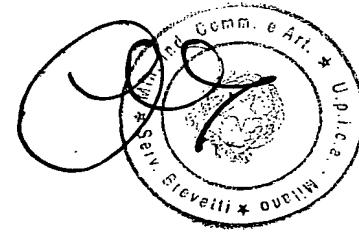
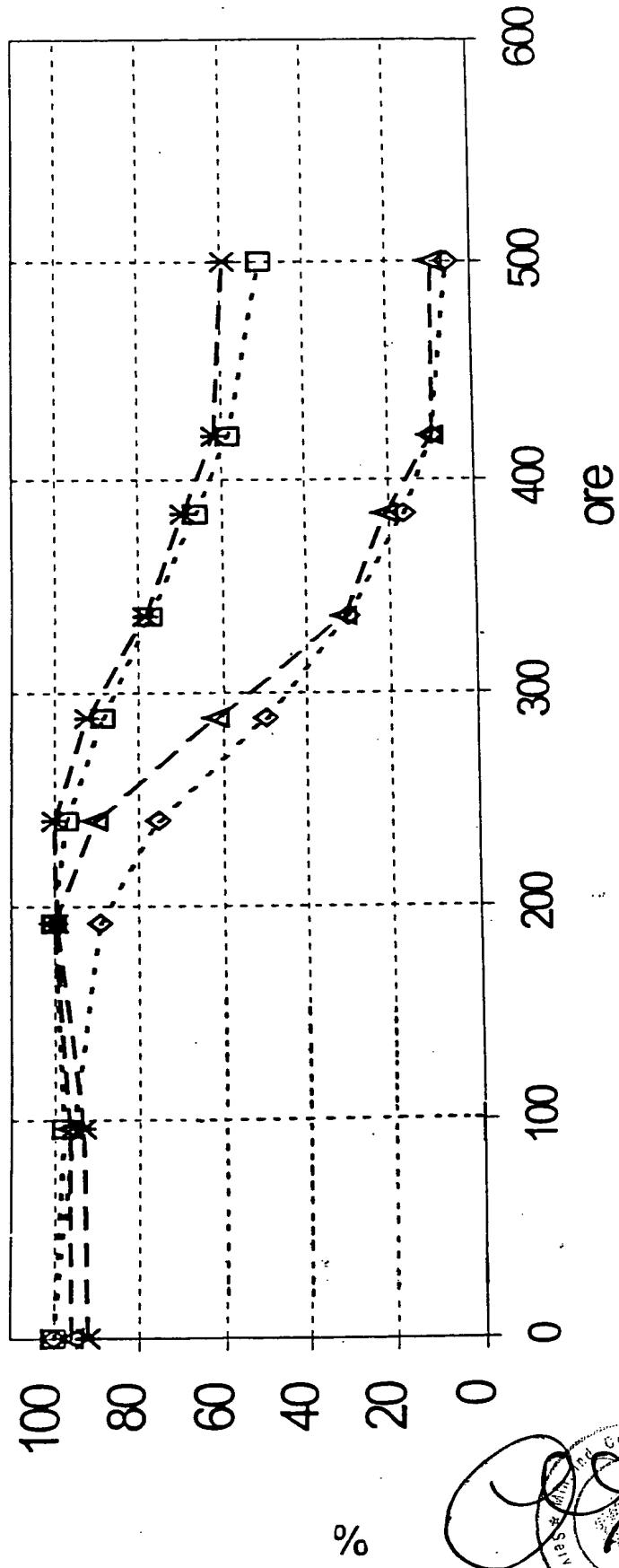
MI 99 A 000511

FIG. 5



MI 99 A 000511

FIG. 4

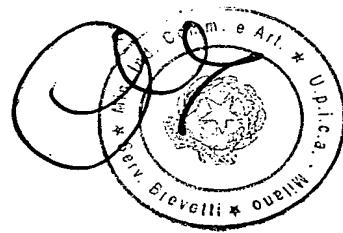
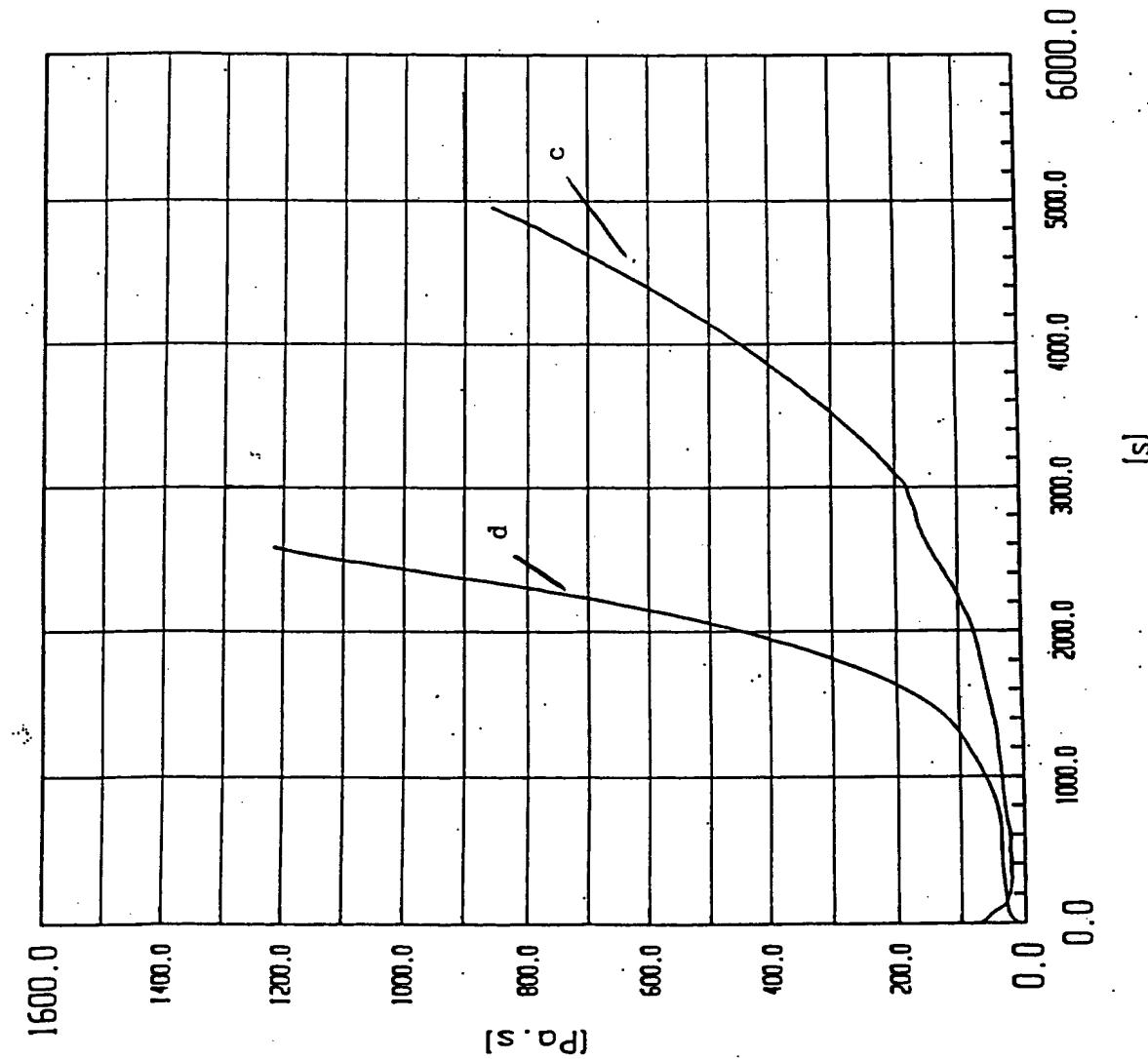


TARBARTOLO & GERVASI S.p.A.



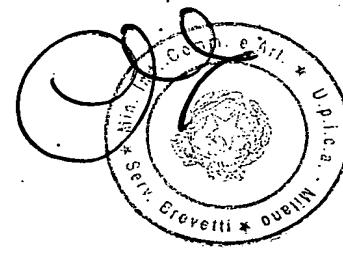
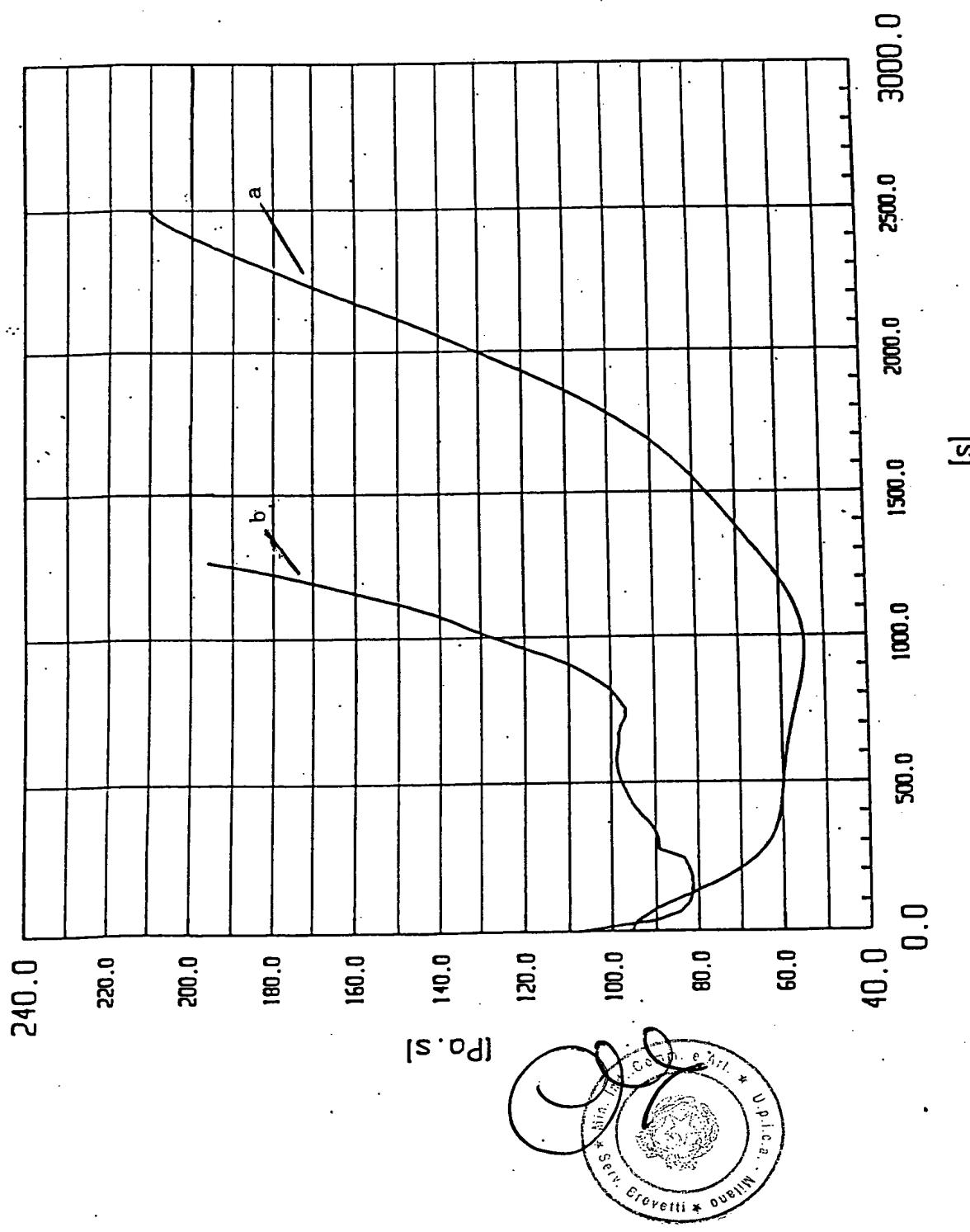
MI 99 A 0 0 0 5 1 1

FIG. 3



M 99 A 00511

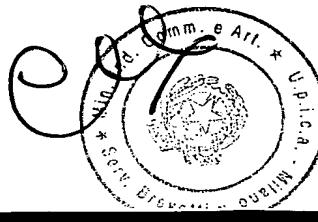
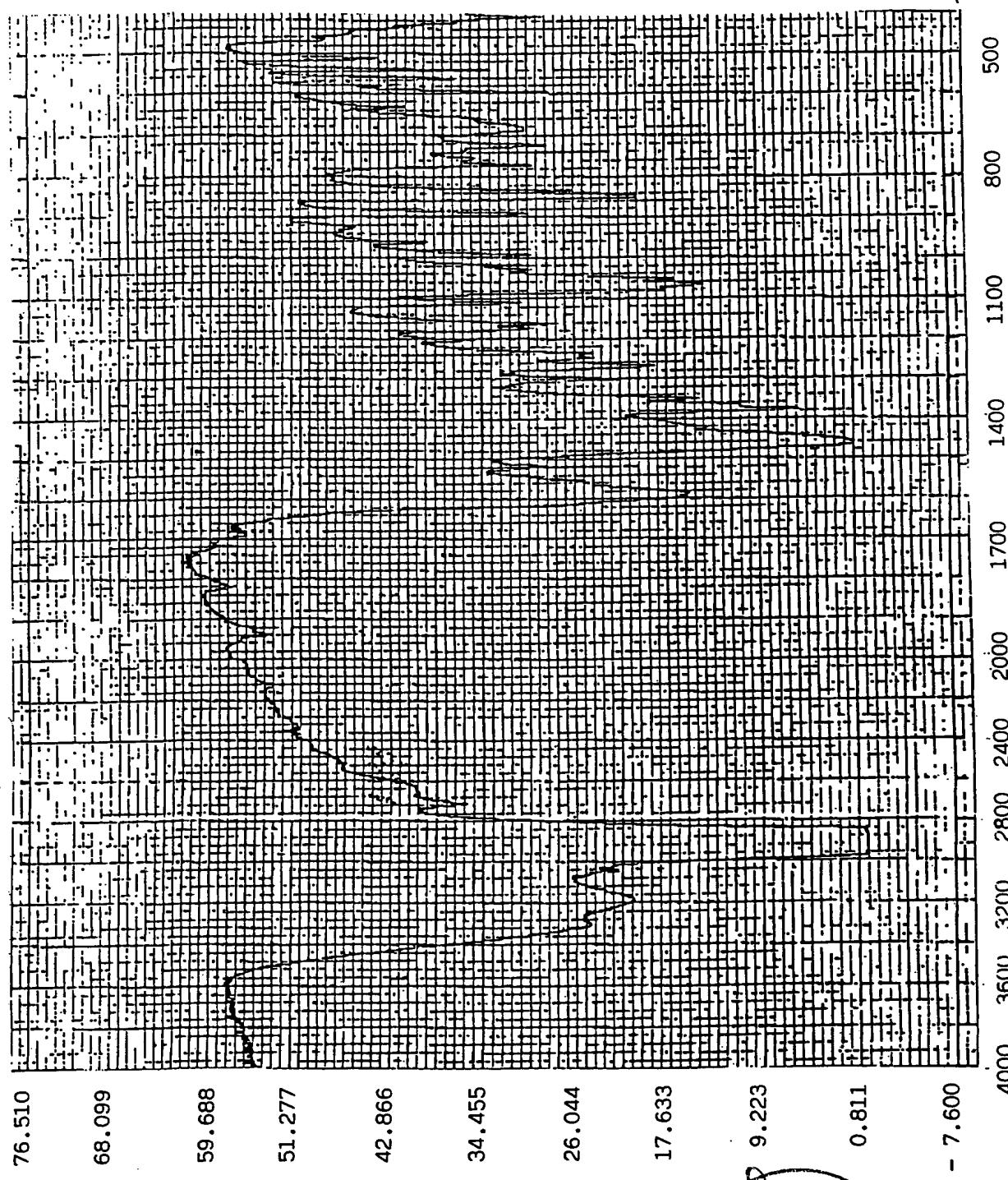
FIG. 2





MI 99 A 000511

FIG. 1



17. Uso del composto di formula (II) secondo le rivendicazioni 4-6 come reticolante nella preparazione di vernici in polvere termoindurenti.

18. Manufatto verniciato, caratterizzato dal fatto che il materiale verniciante è la vernice in polvere secondo le rivendicazioni 7-11.

(BRA/pd)

*Bra*

Milano, 12 Marzo 1999

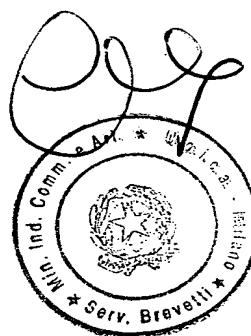
p. SIR INDUSTRIALE S.p.A.

il Mandatario



Dr. Diego Pallini

NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A.





transizione vetrosa compresa tra 50 e 70°C.

11. La vernice in polvere secondo la rivendicazione 7, caratterizzata dal fatto che il rapporto molare tra gli ossidrili totali dei composti  $\beta$ -idrossialchilammidici di detta miscela reticolante ed i gruppi carbossilici di detto polimero è compreso tra 2 : 3 e 3 : 2.

12. Processo per la preparazione della vernice in polvere secondo le rivendicazioni 7-11, caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi :

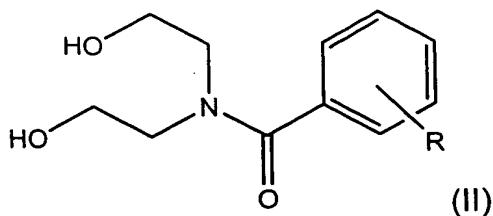
- i) miscelazione del legante con i reticolanti, ed opzionalmente con cariche minerali, additivi e pigmenti, in un mescolatore ;
- ii) alimentazione di un estrusore con la miscela ottenuta allo stadio i), a temperature comprese tra 80 e 140°C, con la vite di estrusione non riscaldata e velocità della vite inferiore a 120 rpm ;
- iii) macinazione e setacciatura del fuso ottenuto dall'estrusore in modo da ottenere una vernice con granulometria inferiore a 150  $\mu\text{m}$ .

13. Il processo secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che nello stadio ii) detta velocità della vite dell'estrusore è inferiore a 60 rpm.

14. Il processo secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che i reticolanti vengono premescolati intimamente tra di loro ed aggiunti allo stadio i) come miscela.

15. Il processo secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che la granulometria della vernice ottenuta allo stadio iii) è inferiore a 100  $\mu\text{m}$ .

16. Uso della miscela reticolante secondo le rivendicazioni 1-6 per la preparazione di vernici in polvere termoindurenti.

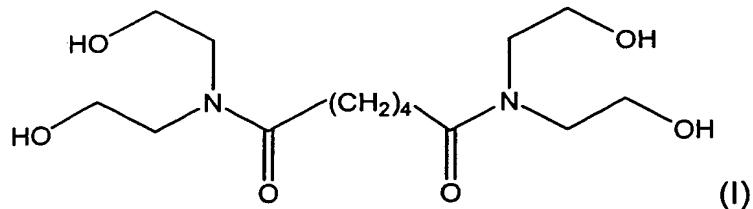


in cui R è un gruppo alchilico C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineare o ramificato.

5. La miscela reticolante secondo la rivendicazione 4, in cui nel composto di formula (II) R è scelto nel gruppo costituito da t-butile, i-propile e pentile.
6. La miscela reticolante secondo la rivendicazione 4, in cui nel composto di formula (II) R è un gruppo t-butile in posizione para- rispetto al carbonile.
7. Vernice in polvere termoindurente, caratterizzata dal fatto di comprendere come reticolante la miscela secondo le rivendicazioni 1-6 e come legante almeno un polimero avente gruppi carbossilici liberi.
8. La vernice in polvere secondo la rivendicazione 7, caratterizzata dal fatto che il legante è una resina poliestere carbossilata.
9. La vernice in polvere secondo la rivendicazione 8, caratterizzata dal fatto che detta resina poliestere carbossilata ha un peso molecolare medio numerico compreso tra 1000 e 6000, un numero d'acido compreso tra 15 e 100 mg di KOH/g di resina ed una temperatura di transizione vetrosa compresa tra 35 e 90°C.
10. La vernice in polvere secondo la rivendicazione 9, caratterizzata dal fatto che detta resina poliestere carbossilata ha un peso molecolare medio numerico compreso tra 2000 e 3500, un numero d'acido compreso tra 25 e 50 mg di KOH/g di resina ed una temperatura di

## RIVENDICAZIONI

1. Miscela reticolante per polimeri aventi gruppi carbossilici liberi atta alla preparazione di vernici in polvere comprendente almeno due composti aventi gruppi  $\beta$ -idrossialchilammide, caratterizzata dal fatto di avere funzionalità  $\beta$ -idrossialchilammidica media compresa tra 2,1 e 3,9.
2. La miscela reticolante secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto di avere funzionalità  $\beta$ -idrossialchilammidica media compresa tra 2,2 e 3,8.
3. La miscela reticolante secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzata dal fatto di comprendere almeno un composto con funzionalità  $\beta$ -idrossialchilammidica quattro ed almeno un composto con funzionalità  $\beta$ -idrossialchilammidica due.
4. La miscela reticolante secondo le rivendicazioni 1-3, caratterizzata dal fatto di comprendere [N, N, N', N'- tetrakis- (2- idrossietil) adipammide] di formula (I) :



ed un composto di formula (II) :

Tali risultati hanno dimostrato che la diminuzione dell'energia meccanica durante la fase di estrusione nella preparazione della vernice in polvere non influisce sulla miscelazione della resina poliestere con la miscela reticolante della presente invenzione, tanto che la distensione della vernice dell'Esempio 7 resta pressoché invariata se confrontata con le vernici degli Esempi 3 e 5.

Al contrario, l'impiego di una bassa energia meccanica durante l'estrusione comporta una cattiva miscelazione della resina poliestere con il reticolante tetrafunzionale (I) nella vernice di tecnica nota preparata nell'Esempio 8, che causa un peggioramento delle caratteristiche meccaniche. Anche l'aspetto estetico delle vernici dell'Esempio 8 risulta scadente rispetto alle vernici degli Esempi 3, 5 e 7, in quanto presenta in misura elevata il fenomeno della "buccia d'arancia".

	Esempio 3	Esempio 4 (Confronto)	Esempio 5	Esempio 6 (Confronto)
Spessore ( $\mu\text{m}$ )	60	65	65	70
Punto di bianco (CIE LAB 76)	77	78	79	78
Brillantezza a $60^\circ$ (ASTM D 523)	95	96	96	93
Imbutitura (mm)	> 9	> 9	> 9	> 9
Urto Gardner Frontale (N·m)	> 10	> 10	> 10	> 10
Urto Gardner Reverse (N·m)	> 10	> 10	> 10	> 10



Le vernici degli Esempi 5 e 6, sottoposte come negli Esempi 3 e 4 alle caratterizzazioni meccaniche ed estetiche non evidenziano differenze quando si impiega la miscela di induritori.

Le caratteristiche meccaniche ed estetiche dei film preparati come in Esempio 9 per le vernici degli Esempi 7 e 8 sono state valutate come sopra, ed i risultati così ottenuti sono stati riassunti nella tabella sottostante :

	Esempio 7	Esempio 8 (Confronto)
Spessore ( $\mu\text{m}$ )	65	60
Punto di bianco (CIE LAB 76)	76	78
Brillantezza a $60^\circ$ (ASTM D 523)	94	92
Imbutitura (mm)	> 9	> 9
Urto Gardner Frontale (N·m)	> 10	4
Urto Gardner Reverse (N·m)	> 10	1

tetrafunzionale.

### ESEMPIO 13

#### **Valutazione delle caratteristiche meccaniche ed estetiche per le vernici degli Esempi 3 - 8**

Le vernici in polvere preparate come descritto negli Esempi da 3 a 6 e indurite per 20 minuti a 180°C come descritto nell'Esempio 9 sono state sottoposte alle usuali valutazioni estetiche e determinazioni delle caratteristiche meccaniche secondo le normative internazionali comunemente impiegate nelle settore delle vernici in polvere.

In particolare, lo spessore dei film di vernice è stato misurato con uno spessimetro SHEEN mod. SE 1000 FNS, mentre la brillantezza, misurata quando l'angolo di incidenza della luce pari a 60°, è stata valutata secondo la normativa ASTM D 523 con uno strumento SHEEN mod. 155.

Il punto di bianco è stato valutato secondo la normativa CIE LAB 76 utilizzando un colorimetro a riflettanza BYK Color View.

L'imbutitore, o "cupping tester", usato per la misurazione dell'imbutitura secondo la norma DIN 53156 è uno strumento Erickson mod.229, mentre per la valutazione dell'urto Gardner frontale e reverse secondo la normativa ASTM D2794 è stato impiegato un "impact tester" della BYK GARDNER.

I risultati, riportati nella tabella sottostante, mostrano che l'impiego della miscela reticolante non altera queste proprietà rispetto alle vernici della tecnica nota contenenti il solo reticolante tetrafunzionale.

ESEMPIO 12**Valutazione della resistenza agli agenti atmosferici per le vernici  
degli Esempi 3 - 6**

La resistenza al cosiddetto "weathering", ossia all'azione degli agenti atmosferici, è stata valutata per le vernici preparate come descritto negli Esempi da 3 a 6 con un test accelerato secondo la normativa ASTM G 53-84, operando con un weatherometro QUV della ditta Q-Panel.

Le vernici in polvere, applicate su pannelli di alluminio cromatati della ditta Q-Panel ed indurite per 15 minuti a 180°C, sono state esposte a lampade UVB 313 con cicli di 4 ore di luce e 4 ore di buio con condensa.

Le temperature registrate dal pannello nero sono state di 60°C durante il periodo di luce e di 50°C durante la fase di buio con condensa.

L'invecchiamento delle vernici è stato valutato misurando la perdita di brillantezza durante l'esposizione nel tempo, con un angolo di incidenza della luce di 60°. La misura è stata ripetuta con un angolo di incidenza della luce di 20°. Per la valutazione della brillantezza è stato impiegato un glossmetro SHEEN mod. 155.

Nelle Figure 4 e 5 sono riportati in grafico i valori di ritenzione percentuale della brillantezza, misurati per angoli di incidenza della luce di 60° e di 20°, in funzione del tempo di esposizione in ore, per le vernici degli Esempi 3 e 4 e per le vernici degli Esempi 5 e 6 rispettivamente.

I risultati ottenuti, riportati nelle Figure 4 e 5, mostrano che l'impiego nelle vernici in polvere della miscela reticolante secondo la presente invenzione non modifica in modo sostanziale la resistenza nei confronti degli agenti atmosferici delle vernici contenenti il solo reticolante

RHEOMETRICS, operando in isoterma a 150°C con geometria piatto/piatto, nella modalità "dynamic time sweep" con uno stress di 500 Pa e la frequenza di 1 Hz.

I valori della viscosità così misurati per le vernici degli Esempi 3 e 4 e per quelle degli Esempi 5 e 6 sono stati riportati in grafico in funzione del tempo, ottenendo le curve viscosimetriche di Figura 2 e Figura 3.

In Figura 2 sono riportate le curve viscosimetriche ottenute per le vernici degli Esempi 3 e 4 ; si può osservare che la vernice dell'Esempio 3 comprendente la miscela di reticolanti secondo la presente invenzione presenta una viscosità notevolmente inferiore che inoltre si mantiene per un tempo molto più lungo di quella contenente solo l'induritore tetrafunzionale preparata nell'Esempio 4 di confronto con la tecnica nota. La più lunga vita plastica della presente vernice favorisce quindi l'allontanamento dell'acqua di reazione anche per spessori del film più alti.

L'andamento delle viscosità durante l'indurimento delle vernici degli Esempi 5 e 6 è invece riportato in Figura 3. La vernice dell'Esempio 5 a base della miscela di reticolanti secondo la presente invenzione ha una viscosità a fusione inferiore durante la fase di filmatura e, cosa più importante, un tempo di vita plastica più lungo rispetto alla vernice contenente il solo agente reticolante tetrafunzionale della tecnica nota, preparata secondo l'Esempio 6, e ciò favorisce la fuoriuscita dell'acqua di reazione anche operando con basse quantità dell'agente degasante benzoino.



circolazione d'aria alla temperatura di 180°C per 20 minuti.

### ESEMPIO 10

#### Determinazione dello spessore critico dei film ottenuti nell'Esempio

#### 9 per le vernici degli Esempi 3 - 6

Operando come descritto in Esempio 9 sono stati preparati quattro provini con uno spessore variabile da 50 a 150 µm, uno per ognuna delle vernici preparate negli Esempi da 3 a 6. Sono stati quindi misurati con uno spessimetro SHEEN mod. SE 1000 FNS i diversi spessori dei film in corrispondenza delle zone esenti da difetti superficiali e delle zone dove si presentava invece il fenomeno del "blistering".

I risultati così ottenuti sono riassunti nella tabella sottostante, dove per ogni film si è riportato prima lo spessore delle zone esenti da difetti e poi lo spessore delle zone che presentavano difetti :

	Spessore (µm)
Vernice Esempio 3	140 - 150
Vernice Esempio 4 (Confronto)	80 - 90
Vernice Esempio 5	130 - 140
Vernice Esempio 6 (Confronto)	90 - 100

### ESEMPIO 11

#### Determinazione della variazione di viscosità durante l'indurimento per le vernici degli Esempi 3 - 6

La variazione della viscosità durante l'indurimento delle vernici in polvere preparate come descritto negli Esempi da 3 a 6 è stata misurata con un viscosimetro DYNAMIC STRESS RHEOMETER DSR della ditta

- temperatura della camicia : 120°C
- vite dell'estrusore : non riscaldata
- velocità della vite dell'estrusore : 54 rpm.

Le operazioni di macinazione e setacciatura sono state invece effettuate come descritto nell'Esempio 3.

#### ESEMPIO 8 (CONFRONTO)

#### **Preparazione di una vernice in polvere contenente come agente reticolante la $\beta$ -idrossialchilammide tetrafunzionale di formula (I)**

Una vernice in polvere avente la stessa composizione già riportata per la vernice dell'Esempio 4 è stata preparata modificando le condizioni di estrusione.

Le condizioni operative dell'estrusore BUSS PLK 46 erano le seguenti :

- temperatura della camicia : 120°C
- vite dell'estrusore : non riscaldata
- velocità della vite dell'estrusore : 54 rpm.

Le operazioni di macinazione e setacciatura sono state effettuate come descritto nell'Esempio 3.

#### ESEMPIO 9

#### **Applicazione delle vernici preparate come negli Esempi 3 - 8 su un manufatto.**

Le vernici in polvere ottenute come descritto negli Esempi 3 - 8 sono state applicate su lamierini di acciaio UNICHIM con spessore di 0,5 mm utilizzando una pistola elettrostatica con caricamento per effetto corona WAGNER mod. EPM 200, con tensione del campo elettrico di 60 kV.

L'indurimento è stato eseguito ponendo i lamierini verniciati in un forno a



**ESEMPIO 6 (CONFRONTO)**

**Preparazione di una vernice in polvere contenente come agente reticolante la  $\beta$ -idrossialchilammide tetrafunzionale di formula (I)**

Operando come nell'esempio 3 è stata preparata una vernice in polvere con la seguente composizione:

	Parti in peso
Resina poliestere carbossilata Sirales PE 278®	570
Reticolante tetrafunzionale (I)	30
Distendente acrilico BYK 360/P®	12
Benzoino	2
Bianco Fisso "F"	100
Ossido di titanio Kronos 2310®	300

Il reticolante tetrafunzionale era la N, N, N', N'- tetrakis- (2- idrossietil) adipammide di formula (I).

Le operazioni di estrusione, macinazione e setacciatura sono state effettuate come descritto nell'Esempio 3.

**ESEMPIO 7**

**Preparazione di una vernice in polvere comprendente la miscela di agenti reticolanti secondo la presente invenzione**

Una vernice in polvere avente la stessa composizione già riportata per la vernice dell'Esempio 3 è stata preparata modificando le condizioni di estrusione.

Le condizioni operative dell'estrusore BUSS PLK 46 erano le seguenti :

effettuate come riportato sopra per l'Esempio 3.

#### ESEMPIO 5

#### **Preparazione di una vernice in polvere comprendente la miscela di agenti reticolanti secondo la presente invenzione**

La preparazione dell'Esempio 3 è stata ripetuta nelle stesse condizioni operative, utilizzando una diversa resina poliestere carbossilata.

La composizione della vernice in polvere è riportata nella tabella sottostante :

	Parti in peso
Resina poliestere carbossilata Sirales PE 278®	565
Reticolante tetrafunzionale	20
Reticolante bifunzionale	15
Distendente acrilico BYK 360/P®	12
Benzoino	2
Bianco Fisso "F"	100
Ossido di titanio Kronos 2310®	300

Come reticolante tetrafunzionale è stata utilizzata la N, N, N', N'-tetrakis- (2- idrossietil) adipammide (I), mentre il reticolante bifunzionale è la N,N-(2-idrossi)-4-t-butilbenzammide dell'Esempio 1.

La funzionalità media della miscela di reticolanti è 3,0.

Le operazioni di estrusione, macinazione e setacciatura sono state effettuate come descritto nell'Esempio 3.



Con la miscela così ottenuta è stato alimentato un estrusore del tipo monovite BUSS PLK 46 ; le condizioni operative di estrusione erano le seguenti :

- temperatura della camicia : 120°C
- vite dell'estrusore : non riscaldata
- velocità della vite dell'estrusore : 110 rpm.

Dopo raffreddamento, la massa estrusa è stata macinata e setacciata in modo da ottenere una vernice in polvere con granulometria inferiore a 100 µm.

#### ESEMPIO 4 (CONFRONTO)

#### **Preparazione di una vernice in polvere contenente come agente reticolante la $\beta$ -idrossialchilammide tetrafunzionale (I)**

Operando come nell'esempio 3 è stata preparata una vernice in polvere con la seguente composizione:

	Parti in peso
Resina poliestere carbossilata Sirales PE 178®	570
Reticolante tetrafunzionale (I)	30
Distendente acrilico BYK 360/P®	12
Benzoino	2
Ossido di titanio Kronos 2310®	400

Il reticolante tetrafunzionale era la N, N, N', N'- tetrakis- (2- idrossietil) adipammide di formula (I).

Le operazioni di estrusione, macinazione e setacciatura sono state

l'agitazione, quindi si raffredda a 4 - 5°C e si filtra il precipitato. Sul precipitato sono effettuati tre lavaggi, prima con 100 g di toluene e poi due volte con complessivi 400 g di acqua, fino a portare al di sotto dello 0,1% il contenuto delle impurezze costituite da dietanolammina. Il prodotto solido è essiccato a 50 - 60°C sotto vuoto, ottenendo 240 g di un solido cristallino che risulta essere N,N-(2-idrossietil)-4-t-butilbenzammide (punto di fusione : 88,5 - 90°C).

### ESEMPIO 3

#### **Preparazione di una vernice in polvere comprendente la miscela di agenti reticolanti secondo la presente invenzione**

La vernice in polvere è stata preparata mescolando le materie prime riportate nella seguente tabella in un mescolatore :

	Parti in peso
Resina poliestere carbossilata Sirales PE 178®	563
Reticolante tetrafunzionale	15
Reticolante bifunzionale	21
Distendente acrilico BYK 360/P®	12
Benzoino	2
Ossido di titanio Kronos 2310®	400

Come reticolante tetrafunzionale è stata utilizzata la N, N, N', N'-tetrakis- (2- idrossietil) adipammide (I), mentre il reticolante bifunzionale è la N,N-(2-idrossietil)-4-t-butilbenzammide dell'Esempio 1.

La funzionalità media della miscela di reticolanti è 2,7.

3 ore nella sospensione formata da 231 g (2,2 mol) di dietanolammina e 340 g di toluene, mantenendo una agitazione sostenuta ed una temperatura inferiore a 20°C. Al termine dell'aggiunta, si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per altre 3 ore alla stessa temperatura, quindi si aggiungono 200 g di acqua, continuando ad agitare, fino a completa precipitazione dell'ammide. Si filtra il precipitato cristallino così ottenuto, lavandolo poi con circa 300 g di acqua fino a pH neutro e in modo da avere un contenuto inferiore allo 0,1% di impurezze costituite da cloridrato di dietanolammina e dietanolammina.

Il prodotto solido così ottenuto è essiccato sotto vuoto a 50 - 60°C ; si ottengono 246 g (0,93 mol) di N,N-(2-idrossietil)-4-t-butilbenzammide (punto di fusione : 89 - 90°C).

In Figura 1 è riportato lo spettro infrarosso della N,N-(2-idrossietil)-4-t-butilbenzammide (in nujol), preparata come sopra descritto, è stato registrato tra 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>.

#### ESEMPIO 2

#### **Preparazione di N,N-(2-idrossietil)-4-t-butilbenzammide di formula (II) in cui R è 4-t-butile**

192,2 g (1 mol) di 4-t-butilbenzoato di metile e 131 g (1,25 mol) di dietanolammina sono sospesi in 100 g di toluene, quindi si aggiungono 12,5 g di una soluzione al 30% di sodio metilato in metanolo.

Si lascia reagire per circa 30 ore sotto agitazione ad una temperatura di 30 - 35°C, mettendo di tanto in tanto sotto vuoto l'apparecchiatura per far evaporare il metanolo. Si ottiene così un abbondante precipitato di ammide, a cui si aggiungono altri 100 g di toluene per migliorare

contenenti il solo reticolante tetrafunzionale, anche operando con un quantitativo pari allo 0,2% di additivo degasante benzoino.

Le vernici in polvere ottenute con la presente miscela reticolante, oltre ad avere un elevato spessore critico, presentano buone caratteristiche meccaniche, di brillantezza e di aderenza.

Le composizioni verniciani in polvere comprendenti quale agente reticolante la miscela di  $\beta$ -idrossialchilammidi secondo la presente invenzione sono adatte alla verniciatura di manufatti costruiti nei materiali più svariati ; inoltre, presentando una notevole resistenza agli agenti atmosferici, tali vernici risultano particolarmente adatte all'impiego nella verniciatura di manufatti da esterno.

Oltre al legante poliestere e alla miscela reticolante, le presenti vernici in polvere possono contenere gli additivi comunemente usati in questo campo, quali ad esempio cariche minerali, pigmenti, agenti distendenti e degasanti.

Le suddette caratteristiche delle presenti vernici in polvere sono state apprezzate sottponendo le vernici alle usuali valutazioni estetiche e determinazioni delle caratteristiche meccaniche secondo le norme internazionali impiegate nel settore delle vernici in polvere.

I seguenti esempi sono riportati a scopo illustrativo, ma non limitativo della presente invenzione.

#### ESEMPIO 1

**Preparazione di N,N-(2-idrossietil)-4-t-butilbenzammide di formula**

**(II) in cui R è 4-t-butile**

197 g (1 mol) di cloruro dell'acido 4-t-butilbenzoico vengono gocciolati in



iii) macinazione e setacciatura del fuso ottenuto dall'estrusore allo stadio precedente in modo da ottenere una vernice in polvere con granulometria inferiore a 150 µm, preferibilmente inferiore a 100 µm.

I reticolanti  $\beta$ -idrossialchilammidiici possono essere premescolati intimamente tra di loro ed aggiunti allo stadio i) come miscela, oppure possono essere aggiunti allo stadio i) separatamente.

Il reticolante bifunzionale di formula (II) secondo la presente invenzione possiede una scarsa solubilità in acqua ed una inferiore polarità rispetto alla  $\beta$ -idrossialchilammide tetrafunzionale di formula (I), e ciò lo rende più affine alle poco polari resine poliestere carbossilate impiegate per la preparazione della vernice in polvere, rendendo anche meno problematica la miscelazione in estrusore dei componenti la vernice.

In altre parole, nella realizzazione della presente invenzione non è necessario impiegare condizioni di estrusione esasperate e fornire un'elevata energia meccanica per compatibilizzare la resina poliestere con la miscela reticolante allo scopo di ottenere una buona distensione del film di vernice, tanto che buoni risultati sono ottenuti anche con la vite di estrusione non riscaldata e velocità della vite inferiori a 60 rpm.

La Richiedente ha inoltre sorprendentemente trovato che l'impiego di tali  $\beta$ -idrossialchilammidi bifunzionali di formula (II) in combinazione con  $\beta$ -idrossialchilammidi tetrafunzionali di formula (I) come reticolanti nella preparazione di vernici in polvere favorisce l'allontanamento dell'acqua di reazione diminuendo l'insorgere dei difetti superficiali, ovvero innalzando lo spessore del film di vernice a cui appaiono tali difetti al di sopra di 130 µm contro gli 80 - 90 µm delle vernici di tecnica nota

Poliesteri adatti per l'attuazione della presente invenzione sono ad esempio i prodotti commerciali Sirales PE 178<sup>®</sup> e Sirales PE 278<sup>®</sup>.

La resina Sirales PE 178<sup>®</sup> ha le seguenti caratteristiche :

- numero d'acido : 35 mg KOH/g resina
- numero d'ossidrile : 5 mg KOH/g resina
- viscosità a 200°C (cono piastra ICI) : 4250 mPa·s
- temperatura di transizione vetrosa T<sub>g</sub> : 66,5°C.

La resina Sirales PE 278<sup>®</sup> ha le seguenti caratteristiche :

- numero d'acido : 35 mg KOH/g resina
- numero d'ossidrile : 10 mg KOH/g resina
- viscosità a 200°C (cono piastra ICI) : 5500 mPa·s
- temperatura di transizione vetrosa T<sub>g</sub> : 62,2°C.

La composizione delle presenti vernici in polvere è tale che il rapporto molare tra gli ossidrili totali dei composti β-idrossialchilammidici della miscela reticolante ed i gruppi carbossilici della resina poliestere è compreso tra 2 : 3 e 3 : 2.

Il processo di preparazione della vernice in polvere secondo la presente invenzione comprende i seguenti stadi :

- i) miscelazione del legante poliestere con la miscela reticolante, ed optionalmente con adatti additivi, in un mescolatore ;
- ii) alimentazione di un estrusore mono- o bivite con la miscela ottenuta allo stadio i) a caldo, preferibilmente a temperatura compresa tra 80 e 140°C, con la vite dell'estrusore non riscaldata e velocità della vite inferiore a 120 rpm;

carbossilici liberi, e più in particolare per resine poliestere carbossilate, ad esempio resine poliestere con un peso molecolare medio numerico  $M_n$  compreso tra 1000 e 6000, preferibilmente tra 2000 e 3500.

Polimeri adatti allo scopo della presente invenzione hanno un numero d'acido compreso tra 15 e 100 mg di KOH/g di resina, preferibilmente tra 25 e 50 mg di KOH/g di resina, e una temperatura di transizione vетrosa compresa tra 35 e 90°C, preferibilmente compresa tra 50 e 70°C.

I poliesteri utilizzati per la preparazione delle vernici in polvere secondo la presente invenzione possono essere preparati con la usuale tecnica di polimerizzazione per policondensazione di acidi carbossilici polifunzionali aromatici o alifatici, o loro derivati, con glicoli o poliglicoli, in rapporto tale che il poliestere risultante è terminato prevalentemente da gruppi acido carbossilico.

Esempi di acidi policarbossilici adatti alla preparazione di dette resine poliestere sono acidi aromatici, come gli acidi tereftalico, isoftalico, ftalico e 1,2,4 benzencarbossilico, ed acidi alifatici, come gli acidi succinico, adipico, tetraidroftalico, esaidroftalico, maleico, fumarico e cicloesandicarbossilico.

Esempi di alcool polifunzionali adatti alla preparazione delle presenti resine poliestere sono glicoli mono- e poli-etilenici, glicoli mono- e poli-propilenici, glicole neopentilico, 2-metil-1,3-propandiolo, l'idrossipivalidrossipivalato, 2-butil-2-etil-1,3-propandiolo, cicloesandimetanolo, 1,4-butandiolo, 1,3-butandiolo, 1,2-butandiolo, 1,2-esandiolo e 1,6-esandiolo, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano e pentaeritrite.

carbonile, e preferibilmente è in posizione para-.

Secondo una forma di realizzazione preferita della presente invenzione il composto con funzionalità  $\beta$ -idrossialchilammidica due è definito dalla formula (II) sopra riportata, in cui R è un gruppo alchilico ramificato, e più preferibilmente R è scelto nel gruppo costituito da t-butile, i-propile e pentile.

Particolarmente preferito per la realizzazione della presente invenzione è il composto di formula (II) in cui il sostituente R è t-butile, e si trova in posizione para- rispetto al carbonile.

Tali composti sono caratterizzati da una bassa solubilità in acqua e da una bassa polarità che li rende maggiormente compatibili con la resina poliestere, e non rilasciano odori o sostanze nocive all'atto della miscelazione a caldo con la resina poliestere ; tali composti di formula (II), da soli o in miscela con il composto (I), risultano quindi particolarmente adatti come reticolanti per la preparazione delle vernici in polvere a base di resine poliestere carbossilate.

I presenti composti  $\beta$ -idrossialchilamidici di formula (II) possono essere preparati per reazione dell'acido alchilbenzoico corrispondente o di un suo derivato, ad esempio il cloruro o l'estere dell'acido, con dietanolammina.

Tale reazione è condotta in un solvente organico, ad esempio in toluene, a temperature comprese tra 10 e 40°C ; la purificazione del prodotto finale viene effettuata mediante uno o più lavaggi con acqua.

Le miscele di  $\beta$ -idrossialchilamidi oggetto della presente invenzione sono adatte all'impiego come agenti reticolanti per polimeri con gruppi

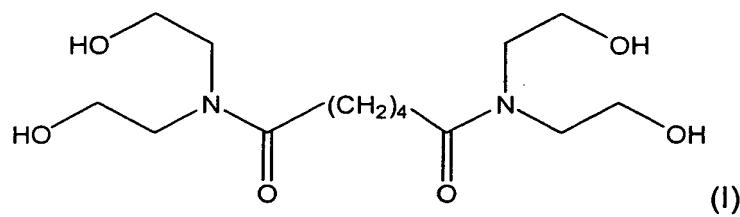




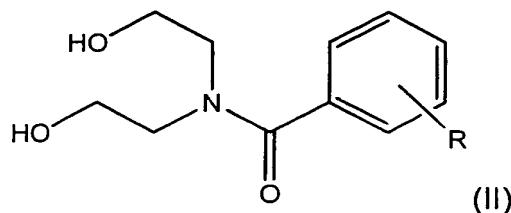
almeno due composti aventi gruppi  $\beta$ -idrossialchilammide, ed è caratterizzata dal fatto di avere funzionalità  $\beta$ -idrossialchilamidica media compresa tra 2,1 e 3,9, preferibilmente tra 2,2 e 3,8.

Tale miscela reticolante comprende preferibilmente almeno un composto con funzionalità  $\beta$ -idrossialchilamidica quattro ed almeno un composto con funzionalità  $\beta$ -idrossialchilamidica due.

Tra i composti con funzionalità quattro, la  $\beta$ -idrossialchilammide dell'acido adipico, o N, N, N', N'- tetrakis- (2- idrossietil) adipammide, di formula (I) sotto riportata, risulta particolarmente adatta all'attuazione della presente invenzione :



Adatti composti con funzionalità  $\beta$ -idrossialchilamidica due sono invece i composti di formula (II)



dove R è un gruppo alchilico C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineare o ramificato.

Il sostituente R può trovarsi in posizione orto-, meta- o para- rispetto al

--Δ-- indica la curva ottenuta per la vernice dell'Esempio 4  
(Confronto) quando l'angolo di incidenza della luce è 20°

Figura 5 : curve di invecchiamento della vernice, ottenute riportando in grafico la percentuale di ritenzione della brillantezza in funzione del tempo di esposizione della vernice al test secondo la normativa ASTM G 53-84, come in Esempio 12.

--X-- indica la curva ottenuta per la vernice dell'Esempio 5  
quando l'angolo di incidenza della luce è pari a 60°

--□-- indica la curva ottenuta per la vernice dell'Esempio 6  
(Confronto) quando l'angolo di incidenza della luce è 60°

--Δ-- indica la curva ottenuta per la vernice dell'Esempio 5  
quando l'angolo di incidenza della luce è pari a 20°

--◊-- indica la curva ottenuta per la vernice dell'Esempio 6  
(Confronto) quando l'angolo di incidenza della luce è 20°

#### DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Per funzionalità β-idrossialchilammidica nella presente invenzione si intende il numero di gruppi β-idrossialchilammidici per molecola di agente reticolante, mentre il numero medio di gruppi β-idrossialchilammidici della miscela reticolante è definito come funzionalità β-idrossialchilammidica media.

Per spessore critico del film nella presente invenzione si intende lo spessore massimo del film di vernice ottenibile senza che si formino difetti superficiali, quali ad esempio bolle, crateri o punte di spillo.

La miscela reticolante oggetto della presente invenzione comprende

per la sua preparazione costituiscono ulteriori oggetti dell'invenzione.

Le caratteristiche ed i vantaggi delle miscele di  $\beta$ -idrossialchilammidi come agenti reticolanti secondo la presente invenzione saranno illustrati in dettaglio nella seguente descrizione dettagliata.

#### BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

Figura 1: Spettro IR della N,N-(2-idrossietil)-4-t-butilbenzammide ottenuta come descritto nell'Esempio 1.

Figura 2: curve viscosimetriche relative alle vernici in polvere dell'Esempio 3 (curva a) e dell'Esempio 4 di confronto (curva b), ottenute riportando in grafico la viscosità misurata durante l'indurimento della vernice in funzione del tempo come in Esempio 11.

Figura 3: curve viscosimetriche relative alle vernici in polvere dell'Esempio 5 (curva c) e dell'Esempio 6 di confronto (curva d), ottenute riportando in grafico la viscosità misurata durante l'indurimento della vernice in funzione del tempo come in Esempio 11.

Figura 4: curve di invecchiamento della vernice, ottenute riportando in grafico la percentuale di ritenzione della brillantezza in funzione del tempo di esposizione della vernice al test secondo la normativa ASTM G 53-84, come in Esempio 12.

--X-- indica la curva ottenuta per la vernice dell'Esempio 3 quando l'angolo di incidenza della luce è pari a  $60^\circ$

--□--- indica la curva ottenuta per la vernice dell'Esempio 4 (Confronto) quando l'angolo di incidenza della luce è  $60^\circ$

--◊--- indica la curva ottenuta per la vernice dell'Esempio 3 quando l'angolo di incidenza della luce è pari a  $20^\circ$

carbossilici liberi contenenti come agenti indurenti  $\beta$ -idrossialchilammidi, che non richiedano l'impiego di elevate quantità di additivi degasanti e non presentino gli svantaggi sopra descritti per i prodotti noti, mantenendo comunque buone caratteristiche meccaniche ed estetiche.

## SOMMARIO

Ora la Richiedente ha trovato che l'impiego come agente reticolante di una miscela comprendente almeno due  $\beta$ -idrossialchilammidi con funzionalità  $\beta$ -idrossialchilammidica diversa in opportuni rapporti molari ha vantaggi inaspettati nella produzione di vernici in polvere termoindurenti a base di resine poliestere aventi gruppi carbossilici liberi. Tali miscele reticolanti si sono infatti dimostrate efficaci nel favorire la fuoriuscita dell'acqua che si forma nel corso del processo di reticolazione, e non hanno mostrato problemi di incorporazione ed omogeneizzazione nelle fasi di lavorazione e di immagazzinamento delle vernici in polvere, consentendo di ottenere film di vernice privi di difetti superficiali con uno spessore superiore a 130  $\mu\text{m}$ , aventi inoltre buone caratteristiche meccaniche, di brillantezza, di aderenza e di resistenza agli agenti atmosferici.

Rappresenta pertanto oggetto della presente invenzione una miscela reticolante per polimeri aventi gruppi carbossilici liberi atta alla preparazione di vernici in polvere comprendente almeno due composti aventi gruppi  $\beta$ -idrossialchilamide, caratterizzata dal fatto di avere funzionalità  $\beta$ -idrossialchilammidica media compresa tra 2,1 e 3,9.

La vernice in polvere contenente tale miscela reticolante, ed il processo





durante la preparazione della vernice in polvere.

Dal momento che una cattiva omogeneizzazione dei due composti si traduce poi in inferiori caratteristiche meccaniche ed estetiche del prodotto finito (la superficie del film indurito può, ad esempio, risultare poco distesa ed essere interessata dal fenomeno cosiddetto della "buccia d'arancia"), si è costretti ad effettuare la miscelazione per fusione in estrusore in condizioni operative drastiche, ossia ad alte temperature e con alte velocità della vite dell'estrusore, dovendo talvolta ricorrere ad una doppia estrusione.

Un tentativo di superare tali inconvenienti è stato fatto da DSM NV che nella domanda di brevetto europeo EP-A-652 911 descrive l'impiego come agente reticolante in combinazione con una  $\beta$ -idrossialchilammide tetrafunzionale di N,N-(2-idrossietil)acetammide; tale composto, pur presentando una certa efficacia nel favorire il degasaggio durante la fase di reticolazione, è molto solubile in acqua e alla temperatura di impiego è liquido. Queste sue caratteristiche rendono la N,N-(2-idrossietil)acetammide praticamente inutilizzabile nel campo delle vernici in polvere a base di resine poliestere carbossilate : la sua incorporazione nella miscela di solidi che costituiscono la materia prima per preparare la vernice in polvere risulta infatti particolarmente difficoltosa e, durante l'immagazzinamento del prodotto finito, questo composto tende a migrare come componente liquido, causando la sinterizzazione dei granelli di polvere.

Resta pertanto aperto il problema di disporre di composizioni verniciani in polvere termoindurenti a base di resine poliestere aventi gruppi

per la preparazione di vernici bianche, di colore chiaro o trasparenti, poiché, quando è sottoposta ad indurimento, mostra un certo grado di imbrunimento, che aumenta all'aumentare della quantità di benzoino aggiunta, della temperatura e del tempo di cottura.

Secondo EP-A-322 834, la quantità di benzoino necessaria per garantire un buon degasaggio varia tra 0,6 e 0,8%, e ciò causa un forte ingiallimento della vernice durante la fase di "cottura".

Con quantità più basse di benzoino, d'altra parte, lo spessore critico del film, ossia lo spessore massimo ottenibile senza che siano presenti difetti superficiali, si abbassa notevolmente: la diminuzione della quantità di benzoino allo 0,2% per garantire un basso ingiallimento della vernice, causa la comparsa di difetti superficiali già in film di spessore dell'ordine di 80-90 µm.

Tali tentativi mettono dunque in evidenza l'impossibilità di ottenere film di spessore  $>100 \mu\text{m}$  privi di difetti superficiali a partire da composizioni a base di resine poliestere aventi gruppi carbossilici liberi comprendenti come agenti reticolanti  $\beta$ -idrossialchilammidi, a meno di aggiungere additivi degasanti, con conseguente aumento del costo e della complessità del processo di preparazione, provocando inoltre, come già detto, anche un peggioramento nelle proprietà ottiche della vernice ottenuta.

L'impiego di sole  $\beta$ -idrossialchilammidi tetrafunzionali come reticolanti di resine poliestere aventi gruppi carbossilici liberi presenta un altro problema, legato alla grande differenza di polarità tra reticolante e resina poliestere, che rende difficoltosa l'omogeneizzazione dei due composti



Tali difetti superficiali compaiono in misura tanto maggiore quanto maggiore è lo spessore del film. E' noto a questo proposito che, nel settore delle vernici in polvere, per ottenere film esenti da difetti superficiali è necessario mantenere lo spessore del film al di sotto dei 100 µm mediante un rigoroso controllo in fase di spruzzatura elettrostatica degli spessori applicati.

Ciò costituisce un notevole inconveniente, dal momento che un controllo di tal genere non è sempre possibile quando si rivestono manufatti sagomati, sui quali in corrispondenza di punte e spigoli l'innalzamento del campo elettrico fa depositare spessori più alti di vernice.

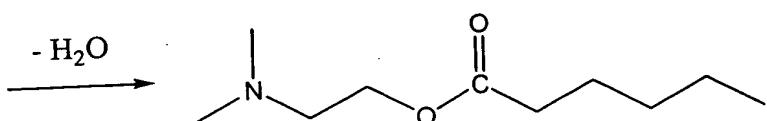
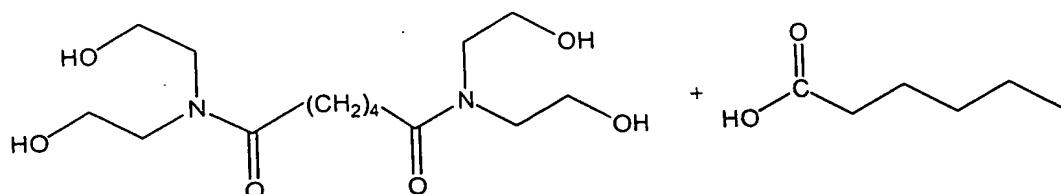
Per limitare questo fenomeno vengono solitamente impiegati degli additivi degasanti che, favorendo la fuoriuscita di gas e/o acqua, limitano la formazione di difetti superficiali nel film di vernice.

La domanda di brevetto europeo EP-A-322 834 (PPG Ind. Inc.), ad esempio, descrive una composizione verniciante in polvere termoindurente, a base di resine poliestere amorfhe aventi gruppi carbossilici liberi contenente come reticolanti  $\beta$ -idrossialchilammidi tetrafunzionali.

Tali vernici in polvere, dopo essere state applicate su substrati metallici, vengono sottoposte ad indurimento mediante riscaldamento in forno ad una temperatura compresa tra 150 e 200°C.

Per rimuovere l'aria che resta intrappolata nel film in seguito alla fusione della vernice in polvere durante il processo di indurimento, viene aggiunto un agente degasante, in particolare benzoino.

La composizione descritta in EP-A-322 834 non risulta comunque adatta



avviene infatti ad una temperatura inferiore rispetto alle normali reazioni di esterificazioni tra alcoli ed acidi carbossilici. Questa reazione, grazie all'attivazione del gruppo ossidrilico ad opera del gruppo ammidico in posizione  $\beta$ , avviene già a partire da 150°C, rendendo così possibile l'impiego delle  $\beta$ -idrossialchilammidi nella tecnologia delle vernici in polvere termoindurenti, dove le temperature di "cottura" delle vernici sono solitamente comprese tra i 140 ed i 220°C.

A fronte di tali vantaggiose caratteristiche, le  $\beta$ -idrossialchilammidi, quando impiegate come reticolanti per polimeri poliestere con gruppi carbossilici liberi, sviluppano acqua nella misura di circa 4 mol/mol di reticolante, il che causa difetti superficiali come "punte di spillo" e "crateri" nel film di prodotto verniciante.

L'acqua di reazione che si forma all'interno dello strato di vernice si sviluppa infatti dopo la formazione del film, quando avviene la reazione di esterificazione; a causa delle alte temperature in gioco, essa fuoriesce sotto forma di vapore, rompendo il film e creando bolle.

Domanda di brevetto per Invenzione Industriale dal titolo :

"Miscele di  $\beta$ -idrossialchilammidi e loro impiego come agenti reticolanti  
per la preparazione di vernici in polvere"

MI 99 A 000511

Titolare : SIR INDUSTRIALE S.p.A.

con sede in : MORTARA (PV)

12 MAR 1999

Inventori designati : ROSSI Pietro Paolo, MARELLI Gino,

BALDINI Alberto

depositata il

con il n°

\* \* \* \* \*

#### CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione riguarda miscele di  $\beta$ -idrossialchilammidi ed il loro impiego come agenti reticolanti nel campo delle vernici in polvere.

#### STATO DELLA TECNICA

E' noto l'uso di  $\beta$ -idrossialchilammidi come agenti termoindurenti nel campo delle vernici, in particolare di  $\beta$ -idrossialchilammidi tetrafunzionali, ad esempio la  $\beta$ -idrossialchilammide dell'acido adipico di formula (I) sotto riportata.

Tali composti sono impiegati principalmente nella preparazione di vernici in polvere a base di resine poliestere aventi gruppi carbossilici liberi, campo nel quale le  $\beta$ -idrossialchilammidi presentano proprietà reticolanti notevoli e vantaggiose : la reazione di indurimento, che consiste nell'esterificazione fra i gruppi ossidrilici della  $\beta$ -idrossialchilammide ed i gruppi carbossilici della resina poliestere secondo lo schema

DR

1774PTIT

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE SCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI.997000

REG. A

DATA DI DEPOSITO

MI.03/09/1989

DATA DI RILASCIO

MI.03/09/1989

PROSPETTO A

D. TITOLO

Miscele di  $\beta$ -idrossialchilammidi e loro impiego come agenti reticolanti per la preparazione di vernici in polvere.

L. RIASSUNTO

Sono descritte miscele di  $\beta$ -idrossialchilammidi, adatte in particolare all'impiego come agenti reticolanti nel campo delle vernici in polvere, più in particolare come reticolanti per composizioni vernicianti in cui la miscela legante è costituita da resine poliestere aventi gruppi carbossilici liberi. Sono altresì descritte le vernici in polvere che contengono tali miscele reticolanti, ed il processo per la loro preparazione.

M. DISEGNO



## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SIR INDUSTRIALE S.p.A.  
 Residenza MORTARA (PV) codice 00651030181

2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Diego Pallini ed altri cod. fiscale \_\_\_\_\_  
 denominazione studio di appartenenza Notarbartolo & Gervasi S.p.A.  
 via C.so di Porta Vittoria n. 9 città Milano cap 20122 (prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) CO9D gruppo/sottogruppo 5/03

Miscele di β-idrossialchilammidi e loro impiego come agenti reticolanti per la preparazione di vernici in polvere.

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI NO

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) Rossi Pietro Paolo 3) Baldini Alberto  
 2) Marelli Gino 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) <u>nessuna</u>	_____	_____	_____	_____
2) _____	_____	_____	_____	_____

SCIOLGIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
_____	_____
_____	_____

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

nessuna

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.	Prov.	n. pag.	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....	
Doc. 1)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> PROV	3.1	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....
Doc. 2)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> PROV	05	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....
Doc. 3)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> RIS		lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....
Doc. 4)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> RIS		designazione inventore .....
Doc. 5)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> RIS		documenti di priorità con traduzione in italiano .....
Doc. 6)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> RIS		autorizzazione o atto di cessione .....
Doc. 7)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> RIS		nominativo completo del richiedente .....

SCIOLGIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
confronta singole priorità	
_____	_____

8) attestati di versamento, totale lire Cinquecentosessantacinquemila.=

obbligatorio

COMPILATO IL 12/03/1999

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Diego PalliniCONTINUA SI/NO NODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SIUFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO codice 15VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI99A 000511 Reg. A.L'anno milleonecento NOVANTANOVE, il giorno DODICI, del mese di MARZOIl(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 100 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopra riportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Bruno Madiatimbro  
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

CORTONESI MAURIZIO

PCT/EPO/00902

Mod. C.E. - 1-4-7

NIC

MODULARIO  
I.C.A. - 101



09/936461

MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE EPO - DG 1  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

EPO/00902



REC'D	16 MAR 2000	16.02.2000
WIPO	PCT	(61)



INV. IND.

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per .....

N. MI99 A 000511

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accleso processo verbale di deposito

PRIORITY DOCUMENT

Roma, il ..... 9 FEB. 2000

X IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

Ing. DI CARLO

Milano Carlo

